

SINTESIS DE UNA AMINOAMIDA Y SU EVALUACION COMO ANTIOXIDANTE Y LUBRICANTE EN LLDPE.

M.L. Berlanga Duarte, A. Rosales Jasso, A. Gutiérrez Romo.

Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140. Col. Saltillo 400. Saltillo Coahuila México. lydiab@ciqa.mx

RESUMEN

El trabajo comprende la síntesis de aminas parcialmente impedidas¹ y su posterior reacción con ácidos carboxílicos para formar amidas. Estos compuestos poseen características estructurales, como el impedimento estérico alrededor del grupo amino, que le permitirán desempeñarse como antioxidante y una cadena hidrocarbonada lineal de 18 carbonos, que le conferirán las capacidad de actuar como lubricante, al mismo tiempo. Los grupos amino parcialmente impedidos aportaran los requerimientos estructurales para que se puedan formar radicales nitroxilo que pueden intervenir en el control de la oxidación de la matriz polimérica, mientras que su actividad como lubricante se espera sea debido a las cadenas hidrocarbonadas combinado con sus terminaciones amida, provenientes de ácidos grasos que propiciara una mayor compatibilidad con el polímero a evaluar.

Introducción.

Esta investigación incluye la síntesis y evaluación de amidas parcialmente impedidas obtenidas a partir de una diamina y ácido esteárico^{2,3}. La diamida resultante posee características estructurales, como el impedimento estérico alrededor del grupo amino, que le permitirían desempeñarse como antioxidante, y cadenas hidrocarbonadas lineales de 18 carbonos, que le conferirán la capacidad de actuar como lubricante. Los grupos amino parcialmente impedidos aportaran los requerimientos estructurales para que se puedan formar radicales nitroxilo que pueden intervenir en el control de la oxidación de la matriz polimérica producida por la formación de especies radicálicas inducidas por la radiación UV, mientras que su actividad como lubricante se espera sea debido a las cadenas hidrocarbonadas, provenientes de ácidos grasos, que propiciaran una mayor compatibilidad con el polímero a evaluar. Se presentan resultados sobre el desempeño de este compuesto en el control de la degradación oxidativa inducida por radiación UV (313 nm), en la migración del aditivo, así como en el cambio de propiedades mecánicas de películas de LLDPE durante su envejecimiento por exposición a la radiación UV.

Experimental.

Materiales y reactivos

Los compuestos 2,2-dicloropropano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano y ácido esteárico, fueron obtenidos de Aldrich (USA). El bicarbonato de sodio, tetrahidrofurano, metanol, cloroformo, hexano y éter etílico fueron obtenidos de J.T. Baker, US.

Se utilizó un polietileno en pellet sin aditivos, con una densidad de 0.9195-0.9220 g/cm³, con un índice de fluidez de 1.8-2.3 g/10 min. proporcionado por PEMEX. El *Chimassorb 944* (HALS) y el Irganox 1330, ambos fueron obtenidos de Ciba-Geigy Corp., Basel. El agente deslizante, Kemamida E, fue proporcionado por PEMEX.

Obtención de la bis-estereamida de la oligo amina: 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina.

Procedimiento

En un sistema cerrado bajo presión, fueron colocados 7.38g (0.05201 moles) de la oligo amina: 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina, previamente sintetizada, después se adicionaron 29.5939 g (0.1040 moles) de ácido esteárico y como catalizador se adicionó un granulo de ácido p-toluen sulfónico. La mezcla de reacción se mantuvo entre 190 y 200 °C por 8 horas. El producto fue caracterizado por FTIR y RMN y DSC.

Formulaciones de los aditivos evaluadas en LLDPE.

Las diferentes formulaciones evaluadas, contienen la aminoamida sola, en otras se combina la aminoamida sintetizada con un estabilizador UV comercial (*Chimassorb 944*), otras formulaciones con la amida comercial (Kemamida) y también son formuladas con un antioxidante comercial (Irganox 1330) para comparar su eficiencia y para determinar la complementariedad de sus actividades individuales. Las cuales están en diferentes concentraciones de la amida sintetizada manteniendo los otros aditivos en concentración constante.

La incorporación de los aditivos en la resina de PE, se llevó a cabo en una cámara de mezclado del reómetro de torque, a una velocidad de 60 rpm, a una temperatura de 190 °C, durante 12 minutos. La elaboración de las películas por el proceso de extrusión soplado, se hizo en un extrusor monohusillo, obteniendo para cada formulación películas con espesores entre 0.0020+/- 5 pulgadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la diamida de la 2,2,5,5,8,8,11,11,14,14-decametil-4,6,10,12-tetraazapentadecan-1,15-diamina (A) por espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹HRMN y ¹³CRMN, FTIR, DSC.

Al analizar la diamida por espectroscopía de resonancia magnética nuclear, la señal mas importante que confirma la formación del grupo amido es la presencia de la señal en 6.86 ppm que corresponde al protón sobre el nitrógeno unido al carbonilo. El resto de las señales provienen de los metilenos unidos a los grupos amino: 2.96, 2.95 y 2.93 ppm, así como las señales correspondientes a la cadena hidrocarbonada aportadas por el ácido esteárico. En el espectro de ¹³CRMN, se confirma la presencia del grupo amido mediante la señal en 174 ppm, también se observa la presencia de dos tipos de carbonos unidos a grupos amino (51, 45 ppm) y los dos tipos de carbonos cuaternarios en 36 y 37 ppm, el resto de la señales corresponden a la cadena hidrocarbonada.

En el espectro FTIR de la aminoamida sintetizada, se observa la banda de 1649.43 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones del estiramiento del carbonilo C=O del grupo amido. El estiramiento N-H de la amida se observa en la banda de 3290 cm⁻¹. Se puede observar la banda de 1558 cm⁻¹ que puede corresponder a las vibraciones de flexión (torsión) del enlace N-H. Se observan también las señales de torsión y tijera de los metilenos de la cadena hidrocarbonada en 1468 y 1399 cm⁻¹, así como el estiramiento del enlace C-H en la banda de 2918 cm⁻¹.

Por calorimetría diferencial de barrido (DSC), se obtuvo un punto de fusión de 64.6 °C para la diamida.

Envejecimiento acelerado UV en películas de LLDPE.

Se prepararon películas de LLDPE el cual fué formulado con combinaciones de Chimassorb 944 y la aminoamida (A), para compararlos entre sí en ausencia de un antioxidante térmico, con la finalidad de tener un ambiente con alta probabilidad de formar radicales libres durante la elaboración de la película, y de esta manera tener tiempos cortos del período de evaluación. También se incluyeron formulaciones donde se combinan el Chimassorb 944 y la Kemamida (K), para comparar el efecto del agente deslizante con el mostrado por la aminoamida.

Determinación del Índice de Carbonilo en LLDPE envejecido con luz UV.

El grado de oxidación de las formulaciones se determinó mediante espectroscopía infrarroja, considerando que en la foto-oxidación se forman diferentes productos carbonílicos como son: aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres (los cuales absorben radiación infrarroja en la región de $1700 - 1880 \text{ cm}^{-1}$). Dado que la concentración de los compuestos carbonílicos es proporcional al grado de oxidación del polímero, el incremento de las bandas en ese intervalo, permite seguir el nivel de oxidación de las formulaciones. Para estimar el nivel de degradación, se utilizó el índice de carbonilo (IC) obtenido, midiendo la absorbancia a 1715 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} , a lo largo del proceso de la oxidación, normalizando dichas absorbancias y dividiéndolas entre el espesor de la película^{4,5}.

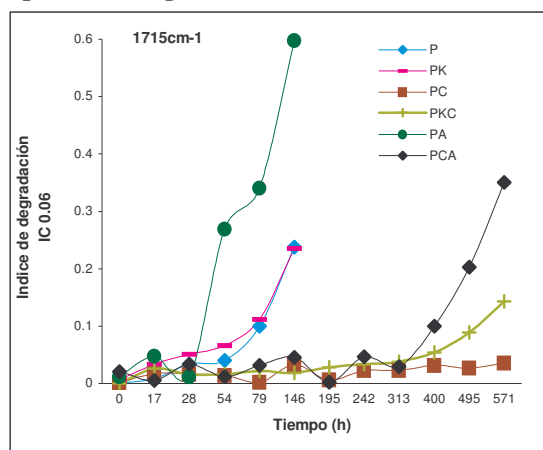


Figura 1. Comparación de los patrones de degradación de las diferentes formulaciones de LLDPE, observados durante el envejecimiento acelerado UV en la banda de 1715 y 1735 cm^{-1} .

En todas las formulaciones evaluadas se observa un período de inducción en la formación de las especies carbonílicas, cuya duración depende de la eficiencia de los aditivos en la formulación para controlar la propagación de la oxidación. En la Figura 1, se observa que las formulaciones que no contienen Chimassorb 944 se degradan fácilmente y alcanzan su punto de desquebrajamiento en menos de 60h. Mientras que las formulaciones en las que se combinan la amida sintetizada, o bien la Kemamida, con *Chimassorb* 944 muestran los mejores tiempos de estabilización, sin embargo son menores que el tiempo observado cuando se utiliza sólo el *Chimassorb* (PC).

Esto indica que la presencia de un grupo amino con impedimento estérico parcial en la estructura de la aminoamida no tiene un efecto importante en el control de la degradación térmica que se presenta durante la elaboración de las películas en donde se requiere de un estabilizador térmico mas eficiente.

Determinación de la resistencia a la tensión / elongación en las formulaciones de LLDPE.

La prueba se realizó bajo la norma ASTM D-882 en un tensilómetro marca Instron.

Aunque en la prueba de determinación de IC se observó que la formulación que contiene la amida sintetizada (PA) muestra menor estabilidad a la oxidación que la formulación que contiene Kemamida (PK), esta misma formulación en la propiedad de resistencia a la tensión, es mucho

mejor y comparable a la de la formulación PC, que resultó con mejor estabilidad durante la formación de especies carbonílicas por efecto de la oxidación (Figura 2).

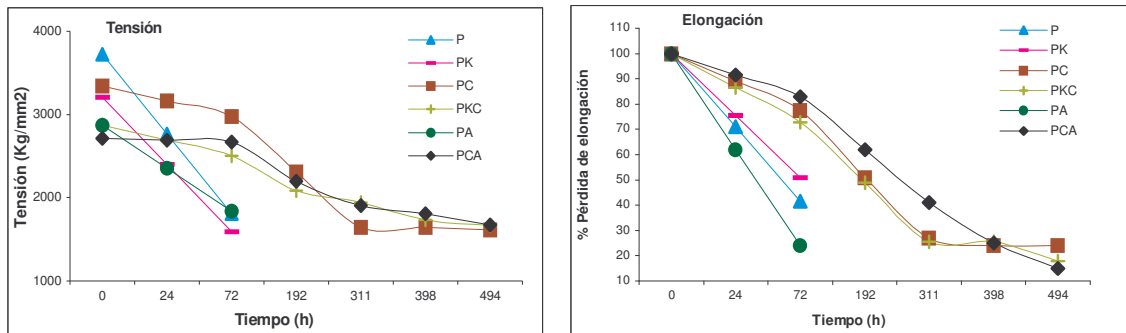


Figura 2. Resistencia a la tensión y % en pérdida de elongación retenida de formulaciones de LLDPE envejecidas por luz UV 313 nm.

El porcentaje en pérdida de la propiedad de resistencia a la elongación, de las diferentes formulaciones se calculó, empleando la Ecuación 1 y 2.

$$E_{\text{ret}} (\%) = (l - l_0) / l_0 \times 100$$

Ecuación 1

$$\% \text{ Pérdida de la propiedad} = (E (\%)_1 \times 100) / E (\%)_0$$

Ecuación 2

Donde:

l_0 = separación inicial de las mordazas, l = separación final al momento de la ruptura

$E_{\text{ret}} (\%)$ = porcentaje de elongación retenida.

Las formulaciones que mostraron una mejor retención de esta propiedad (Figura 2) son las que contienen Chimassorb 944 en combinación con la amida sintetizada, lo que indica que a pesar de que la amida sintetizada no es mejor que el Chimassorb para controlar la oxidación de las películas de LLDPE, si confiere mejores propiedades de elasticidad y resistencia a la tensión de las películas que contienen Kemamida E (PKC, PAC).

Determinación del Coeficiente de fricción estático y dinámico en las formulaciones de LLDPE.

El coeficiente de fricción de las seis formulaciones fueron evaluadas de acuerdo a la norma ASTM D 1894-99 donde la medición de las propiedades de fricción puede ser hecha en una película o espécimen laminado cuando se desliza sobre si mismo o sobre otra sustancia.

Las gráficas del coeficiente de fricción (Figura 3), indican que las películas que contienen la amida sintetizada muestran mayor capacidad lubricante de la superficie de la película de PE que la mostrada por la Kemamida. También se puede observar que a lo largo del proceso de envejecimiento no hubo cambios significativos en los valores del coeficiente de fricción, lo que indica que no hay migración excesiva de los aditivos hacia la superficie de la película de LLDPE.

Medición del ángulo de contacto en las diferentes formulaciones de las películas de LLDPE.

El ángulo de contacto se evaluó de acuerdo a la norma D 2578 y hace referencia al ángulo que forma la tangente del perfil de una gota de líquido sobre una superficie sólida, considerando que la gota se encuentra en reposo y equilibrio con dicho sólido, brindando información de la energía superficial (mN/m) del sustrato⁶. Lo anterior se confirma con el ángulo de contacto mostrado por las gotas de agua sobre la superficie de las películas expuestas al ambiente.

En la muestra de LLDPE sin aditivos se detecta una disminución del ángulo de contacto causado por la presencia de especies oxidadas sobre la superficie del LLDPE a medida que aumenta el grado de oxidación en ésta. Las formulaciones que contienen la amida sintetizada (Figura 4) conservan por mas tiempo la magnitud del ángulo de contacto lo cual indica que se mantiene prácticamente constante la concentración tanto de las especies oxidadas como de la amida que emigra a la superficie.

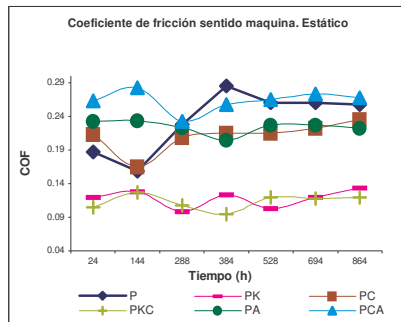


Figura 3. Comportamiento del coeficiente de fricción estático y dinámico de las películas de LLDPE.

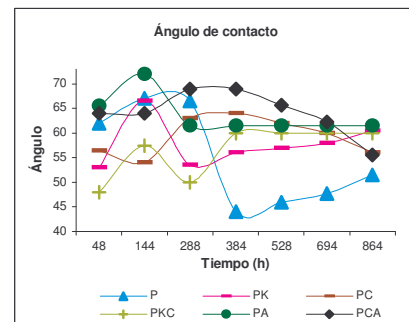
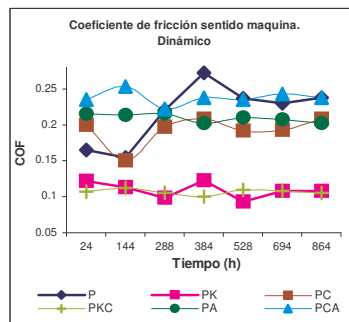


Figura 4. Ángulo de contacto.

CONCLUSIONES.

La formación de especies oxidadas en LLDPE indican que la formulación que contiene Kemamida y Chimassorb (PCK) es la que controla mejor el proceso de formación de dichas especies. Sin embargo la retención de las propiedades mecánicas es mejor en la formulación que contiene la amida sintetizada combinada con el Chimassorb (PCA) por lo que se puede decir que la actividad como antioxidante mostrado por la amida sintetizada no es buena cuando se evalúa en ausencia de otros aditivos como Chimassorb 944, sin embargo cuando se combinan estos aditivos se obtienen resultados mejores que los observados cuando se combina una amida comercial, como la Kemamida, con el Chimassorb 944.

Los resultados de el ángulo de contacto y del coeficiente de fricción indican que en las concentraciones empleadas de los aditivos, estos no tienden a migrar hacia la superficie y los cambios observados pueden atribuirse a los cambios en el grado de oxidación de las películas evaluadas.

Referencias.

- 1.- M. L. B. Duarte; Doctoral: "Síntesis y Evaluación de Nuevos Estabilizadores del Tipo Amina Impedida para polímeros", UNAM 2005.
- 2.- Ozaki, US. Patent 0038802, nov 2001.
- 3.- M. Ehrenstein; S. Dellsperger *Polymer*. 2000, 41, 3531.
- 4.- M. Scoconi; M. Cimmino; Kaci *Polymer*. 2000, 41, 7969.
- 5.- N.S. Allen; O. R. Acosta; G.J. Anderson *Poly. Deg. Stab.* 1995, 48, 231.
- 6.- M. Blitshteyn ; "Wetting Tension Measurements on Corona-Treated Polymer Films", TAPPI Journal, , March 1995, Vol 78, No. 3, 138-143.